

Air dan air limbah – Bagian 74: Cara uji nitrat (NO_3^-) secara elektroda selektif ion



Hak cipta dilindungi undang-undang. Dilarang menyalin atau menggandakan sebagian atau seluruh isi dokumen ini dengan cara dan dalam bentuk apapun dan dilarang mendistribusikan dokumen ini baik secara elektronik maupun tercetak tanpa izin tertulis dari BSN

BSN
Gd. Mangala Wanabakti
Blok IV, Lt. 3,4,7,10.
Telp. +6221-5747043
Fax. +6221-5747045
Email: dokinfo@bsn.go.id
www.bsn.go.id

Diterbitkan di Jakarta

© BSN 2009

Daftar isi

Daftar isi..... i

Prakata ii

1 Ruang lingkup..... 1

2 Istilah dan definisi 1

3 Cara uji 2

4 Pengendalian mutu 6

5 Presisi dan bias 7

Lampiran A (normatif) Pelaporan..... 8

Lampiran B (informatif) Contoh skema peralatan elektroda selektif ion 9

Lampiran C (informatif) Contoh kurva kalibrasi semi-log 10

Bibliografi 11



Prakata

Standar Nasional Indonesia (SNI) *Air dan air limbah – Bagian 74: Cara uji nitrat (NO_3^-) secara elektroda selektif ion* merupakan revisi dari SNI 19-1661-1989, *Cara uji kadar nitrat dalam air dan air buangan*. Penyusunan SNI ini menggunakan referensi dari metode standar internasional yaitu *Standard Methods for the Examination Of Water and Wastewater 21 th Edition*, editor L.S.Clesceri, A.E.Greenberg, A.D.Eaton, APHA, AWWA and WPCF, Washington DC (2005). SNI ini telah melalui uji coba di laboratorium pengujian dalam rangka validasi dan verifikasi metode serta di konsensuskan oleh Subpanitia Teknis 13-01-S1, *Kualitas Air* dari Panitia Teknis 13-03, *Kualitas Lingkungan dan Manajemen Lingkungan* dengan para pihak terkait.

SNI ini telah disepakati dan disetujui dalam rapat konsensus dengan peserta rapat yang mewakili produsen, konsumen, ilmuwan, instansi teknis dan pemerintah terkait pada tanggal 30 Oktober 2008 di Serpong, Tangerang - Banten dan telah melalui jajak pendapat pada tanggal 18 Maret 2009 sampai dengan 18 Juni 2009, dengan hasil akhir RASNI.

Dengan ditetapkannya SNI 6989.74-2009 ini, maka penerapan SNI 19-1661-1989 dinyatakan tidak berlaku lagi. Pengguna SNI agar dapat meneliti validasi SNI yang terkait dengan metode ini, sehingga dapat selalu menggunakan SNI edisi terakhir.



Air dan air limbah – Bagian 74: Cara uji nitrat (NO_3^-) secara elektroda selektif ion

1 Ruang lingkup

Cara uji ini digunakan untuk menentukan kadar ion nitrat (NO_3^-) dalam contoh uji air dan air limbah secara elektroda selektif ion (ESI) pada kisaran kadar 5 mg NO_3^- -N/L – 1000 mg NO_3^- -N/L.

2 Istilah dan definisi

2.1

aktifitas

fungsi termodinamika yang digunakan untuk menggantikan kadar (Molar) dalam tetapan keseimbangan untuk reaksi yang melibatkan gas dan larutan non ideal

2.2

air bebas nitrat

air hasil deionisasi dengan kemurnian tinggi

2.3

blanko laboratorium

air bebas nitrat yang diperlakukan sebagai kontrol kontaminasi selama preparasi dan penentuan contoh uji di laboratorium

2.4

blanko lapangan

air bebas nitrat yang diperlakukan sebagai kontrol kontaminasi selama pengambilan contoh uji

2.5

elektroda selektif ion

elektroda yang mengukur besarnya tegangan listrik (mV) sebagai respon atas aktifitas dari ion tertentu dalam larutan

2.6

elektroda membran cair

elektroda selektif ion dimana membran selektif ini terdiri dari bahan bermolekul tinggi yang telah diisi (*impregnated*) dengan zat penukar ion bentuk cair yang terlarut dalam pelarut organik

2.7

elektroda pembanding penghubung ganda (*double-junction reference electrode*)

elektroda yang mempunyai tegangan listrik yang stabil dan telah diketahui besarnya (mV) karena telah dibandingkan dengan elektroda hidrogen standar. Elektroda ini dapat digunakan sebagai elektroda penghitung untuk pengukuran tegangan dari elektroda selektif ion

2.8

ion meter

alat untuk mengukur kadar analit (*species*) ion dalam larutan menggunakan suatu elektroda selektif ion

2.9

kadar (molar)

jumlah mol solut (zat terlarut) dalam 1 (satu) liter larutan

2.10

kekuatan ion

didefinisikan sebagai $I = 0,5 \sum C_M \cdot (Z_M)^2$, dimana I adalah kekuatan ion (mol/L), C_M adalah kadar (molar) spesi ion M dalam larutan, dan Z_M adalah jumlah muatan ion M . Kekuatan ion sangat diperlukan untuk menghitung aktifitas dari masing-masing ion dalam air yang mengandung campuran berbagai ion

2.11

kurva kalibrasi

grafik yang menyatakan hubungan antara kadar larutan kerja dengan hasil pembacaan tegangan listrik (mV) sesuai dengan persamaan *Nernst* dan merupakan suatu garis lurus

2.12

larutan induk

larutan baku kadar tinggi yang digunakan untuk membuat larutan baku kadar lebih rendah

2.13

larutan baku

larutan dengan kadar yang telah diketahui untuk digunakan sebagai pembanding di dalam pengujian

2.14

penukar ion

proses dimana anion-anion atau kation-kation tertentu di dalam air bertukar tempat dengan ion-ion lain yang terdapat pada bahan penukar ion

2.15

respon tegangan (mV)

perbedaan potensial listrik (mV) antara elektroda selektif ion dengan elektroda pembanding

3 Cara uji

3.1 Prinsip

Elektroda ion nitrat (NO_3^-) adalah suatu sensor selektif yang menghasilkan tegangan listrik (mV) akibat adanya pertukaran anion/kation antara contoh uji dengan zat penukar ion bentuk cair yang tidak larut dalam air. Respon elektroda pada aktifitas ion NO_3^- berkisar antara 5 mg NO_3^- -N/L – 1000 mg NO_3^- -N/L. Batas terendah yang dapat dideteksi dengan metode ini ditentukan oleh kelarutan dari bahan penukar ion.

3.2 Bahan

- a) air bebas nitrat;
Lakukan deionisasi air hasil destilasi sampai dengan 2 μS .
- b) kloroform (CHCl_3);

- c) larutan asam borat (H_3BO_3) 1 M;
Larutkan 6,2 g kristal asam borat (H_3BO_3) p.a. dalam labu ukur 100,0 mL dengan air bebas nitrat sampai tanda batas. Larutan ini dipakai sebagai pengawet contoh uji.
- d) larutan induk ion nitrat ($100 \text{ mg NO}_3^- \text{-N/L}$);
Keringkan kalium nitrat (KNO_3) dalam oven pada suhu 105°C selama 24 jam. Dinginkan dalam desikator. Larutkan 0,721 g kalium nitrat (KNO_3) dengan air bebas nitrat dalam labu ukur 1000,0 mL dan tambahkan 10 mL asam borat 1 M serta encerkan sampai tanda batas dengan air bebas nitrat; **1 mL larutan ini $\approx 100 \mu\text{g NO}_3^- \text{-N}$** . Larutan ini stabil selama 6 bulan.

CATATAN 1 Penambahan asam borat untuk mencegah degradasi oleh jasad renik.

CATATAN 2 Asam borat dapat diganti dengan penambahan 2 mL kloroform (CHCl_3).

- e) larutan kerja ion nitrat;
Pipet larutan induk ion nitrat masing-masing 5,0 mL; 10,0 mL dan 50,0 mL, kemudian masukkan ke dalam masing-masing labu ukur 100,0 mL serta tambahkan 2 mL larutan asam borat 1M. Encerkan sampai tanda batas dengan air bebas nitrat. Larutan standar ion nitrat dalam masing-masing labu ukur ini mengandung $5,0 \text{ mg NO}_3^- \text{- N/L}$; $10,0 \text{ mg NO}_3^- \text{- N/L}$ dan $50 \text{ mg NO}_3^- \text{- N/L}$.
- f) larutan buffer (penghilang gangguan);
Larutkan 17,32 g aluminium sulfat oktaedra hidrat $\{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}\}$, 3,43 g perak sulfat $\{\text{Ag}_2(\text{SO}_4)\}$, 1,28 g asam borat (H_3BO_3), dan 2,52 g asam sulfamat ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$) dengan 800 mL air bebas nitrat. Atur pH larutan ini sampai pH 3 dengan menambahkan larutan NaOH 0,1 N secara perlahan-lahan. Encerkan larutan ini sampai 1000 mL dan simpan di dalam botol berwarna gelap (*amber*).

CATATAN 1 Aluminium sulfat oktaedra hidrat digunakan untuk menghilangkan senyawa organik. Perak sulfat digunakan untuk menghilangkan gangguan perklorat (ClO_4^-). Asam sulfamat digunakan untuk mengurangi gangguan nitrit. pH 3 untuk mencegah gangguan senyawa karbonat.

CATATAN 2 Larutan buffer ini dapat menggunakan larutan siap pakai.

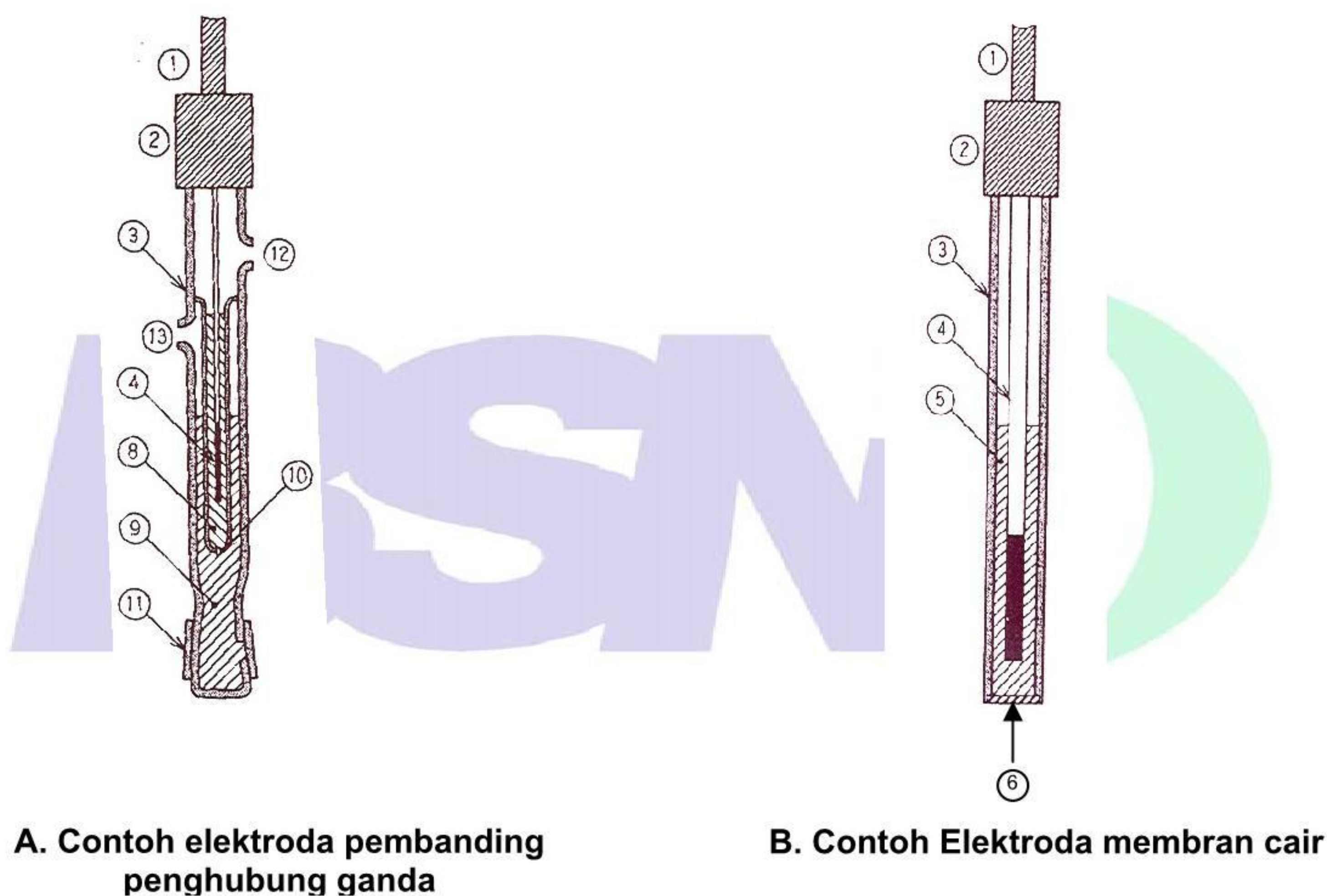
- g) larutan isian elektroda pembanding;
1) Larutan ammonium sulfat
Larutkan 0,53 g ammonium sulfat $\{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\}$ dengan air bebas nitrat dan masukkan ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian encerkan dengan air bebas nitrat sampai tanda batas.
2) Larutan kalium klorida 0,5 M
Larutkan 3,73 g kalium klorida (KCl) dengan air bebas nitrat sampai volume 100 mL;

CATATAN Larutan isian elektroda ini dapat menggunakan larutan siap pakai.

- h) larutan natrium hidroksida 0,1 N;
Masukkan sekitar 0,4 g kristal NaOH ke dalam gelas piala 300 mL yang telah berisi air bebas nitrat, secara perlahan-lahan sambil di aduk. Kemudian encerkan larutan ini dengan air bebas nitrat sampai 100 mL. Pindahkan larutan ini ke dalam botol plastik tertutup.
- i) kertas saring dengan ukuran pori $2,5 \mu\text{m}$.

3.3 Peralatan

- pH/Ion meter, yang menggunakan skala meter atau digital, mempunyai resolusi 0,1 mV;
- elektroda ion nitrat terdiri dari elektroda pembanding *penghubung-ganda* (Ag/AgCl atau Hg/Hg₂Cl₂) yang telah diisi dengan larutan isian kalium klorida (KCl) dan ammonium sulfat {(NH₄)₂SO₄} dan elektroda membran cair seperti skema Gambar 1. Adakalanya ke dua elektroda tersebut digabungkan menjadi satu seperti pada Gambar 2;
- pengaduk magnet (*magnetic stirrer*);
- gelas piala 50 mL;
- pipet volumetrik 1,0 mL; 5,0 mL; 10,0 mL dan 25,0 mL;
- labu ukur 100,0 mL dan 1000,0 mL;
- oven;
- timbangan analitik dengan ketelitian 0,1 mg; dan
- labu semprot.



Keterangan gambar:

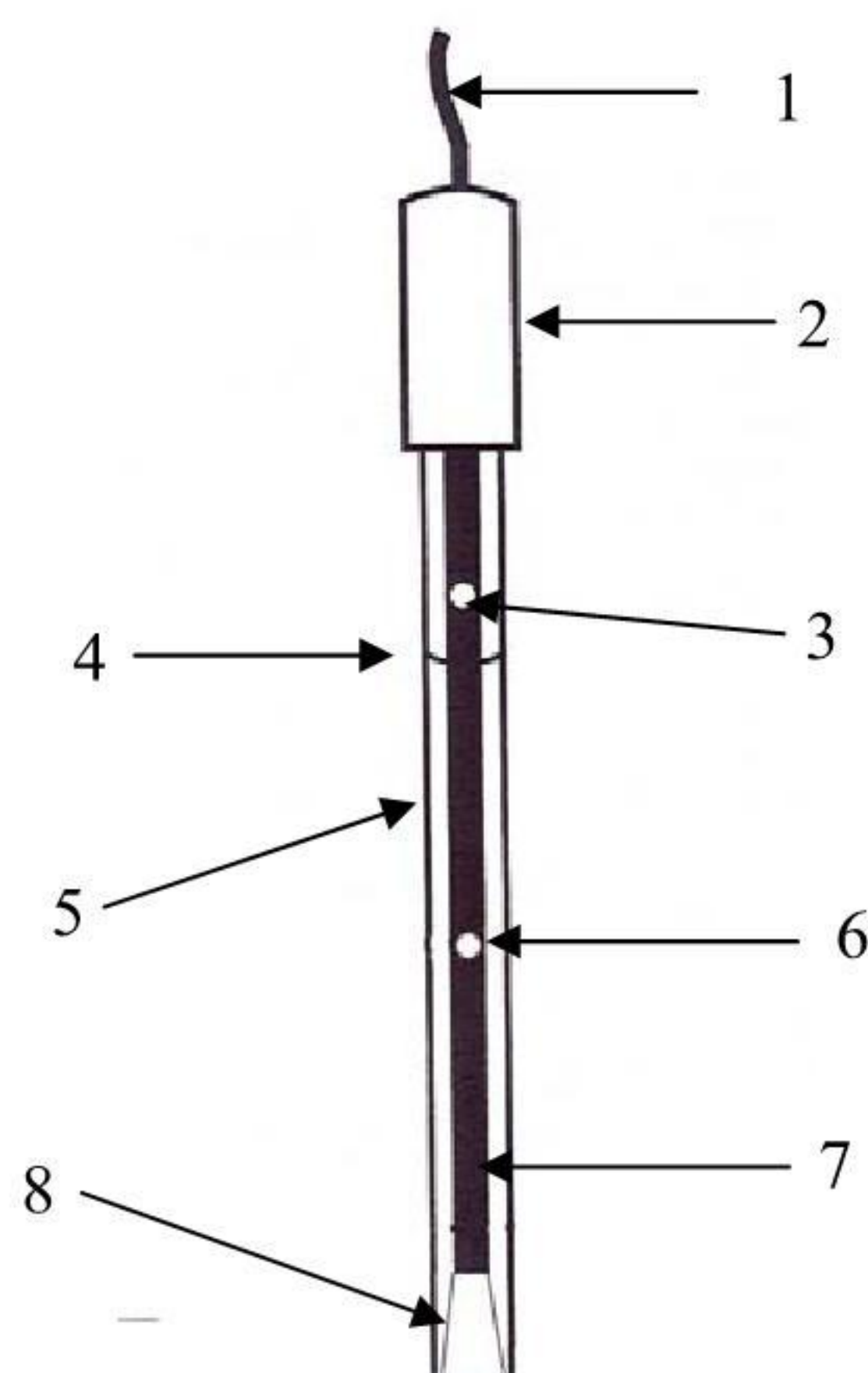
A. Elektroda pembanding penghubung ganda

- Konduktor;
- Penutup;
- Tabung gelas;
- Elektroda Ag/AgCl;
- Larutan isian di dalam tabung bagian dalam (amonium sulfat);
- Larutan isian di dalam tabung bagian luar (KCl);
- Bagian penghubung cairan dalam tabung inner (keramik);
- Gelas pelindung cairan penghubung pada dinding luar elektroda;
- Lubang untuk memasukkan Larutan Isian {(NH₄)₂SO₄} dalam Tabung Bagian Dalam;
- Lubang untuk memasukkan Larutan Isian KCl dalam tabung.

B. Elektroda membran cair

- Konduktor;
- Penutup;
- Tabung gelas;
- Elektroda Ag/AgCl;
- Larutan Isian;
- Membran Cair.

Gambar 1 - Contoh skema elektroda selektif ion nitrat beserta elektroda pembanding penghubung ganda



Keterangan gambar:

1. Kabel elektroda (konduktor)
2. Penutup bagian atas elektroda
3. Lubang tempat pengisian cairan isian
4. Batas ketinggian Cairan Isian (KCI)
5. Tabung elektroda/bagian luar
6. Material/Bahan Pemanding
7. Material/Bahan Inner
8. Membran Cair

Gambar 2 - Contoh skema elektroda membran cair (*combine electrode*) ion nitrat

3.4 Pengawetan contoh uji

Bila contoh uji tidak segera diuji, maka contoh uji diawetkan sesuai petunjuk di bawah ini:

Wadah	: Botol plastik (<i>polyethylene</i>) atau botol gelas bertutup.
Bahan Pengawet	: sebelum contoh uji dimasukkan ke dalam wadah, terlebih dahulu contoh uji air dan air limbah disaring dengan kertas saring berukuran pori 2,5 μm , kemudian 100 mL contoh uji ditambahkan dengan 2 mL asam borat 1 M.
Lama Penyimpanan	: 48 jam
Kondisi Penyimpanan	: dalam lemari pendingin dengan suhu $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

3.5 Persiapan pengujian

3.5.1 Pembuatan kurva kalibrasi

- a) pindahkan 25,0 mL larutan kerja 5 mg NO_3^- -N/L pada gelas piala 100 mL;
- b) tambahkan 25 mL larutan buffer (penambahan larutan ini 1:1 dengan larutan kerja), dan kocok dengan pengaduk magnet (*magnetic stirrer*) sampai bercampur sempurna;
- c) celupkan elektroda selektif ion nitrat ke dalam larutan pada langkah 3.5.1.b);
- d) catat pembacaan tegangan (*millivolt*) yang ditunjukkan alat ion meter sampai stabil;

- e) angkat elektroda selektif ion dari larutan, bilas dengan air bebas nitrat dan keringkan dengan tisu;
- f) ulangi langkah 3.5.1 a) sampai e) dengan menggunakan larutan kerja 10 mg NO₃⁻-N/L dan 50 mg NO₃⁻-N/L;
- g) buat kurva kalibrasi semi log antara besaran tegangan (mV) dengan kadar ion nitrat (mg NO₃⁻-N/L) atau gunakan kurva kalibrasi semi-log yang dihasilkan oleh alat.

CATATAN 1 Kadar ion nitrat dalam larutan kerja atau dalam contoh uji harus lebih besar dari 5 mg/L, agar sensitifitas elektroda selektif ion tidak berkurang.

CATATAN 2 Garis lurus yang dihasilkan pada kurva kalibrasi, kemiringannya (*slope*) berkisar +54 sampai dengan +60 mV/dekade pada suhu 25°C. Periksa nilai *slope*, apabila terjadi perubahan lakukan kalibrasi ulang.

3.5.2 Pengujian

- a) pindahkan 25 mL larutan contoh uji pada gelas piala 100 mL;
- b) tambahkan 25 mL larutan *buffer* (penambahan larutan ini 1:1 dengan larutan kerja atau larutan contoh uji) dan kocok dengan pengaduk magnet (*magnetic stirrer*) selama 1 menit;
- c) celupkan elektroda selektif ion nitrat ke dalam larutan contoh uji tersebut di atas;
- d) catat pembacaan tegangan (mV) yang ditunjukkan alat ion meter sampai stabil;
- e) angkat elektroda selektif ion dari larutan contoh uji, bilas dengan air bebas nitrat.

CATATAN 1 Bila elektroda digunakan lagi dalam waktu kurang dari 24 jam, rendam elektroda selektif ion ini dalam larutan kalium nitrat 100 mg NO₃⁻-N/L.

CATATAN 2 Bila elektroda tidak digunakan dalam waktu lebih dari 24 jam, larutan isian elektroda dikeluarkan dan dikeringkan.

- f) baca kadar ion nitrat dalam contoh uji dari kurva kalibrasi semi-log.

3.6 Perhitungan

Kadar ion nitrat dalam contoh uji dapat dihitung menggunakan kurva semi-log

$$C(\text{mgNO}_3^- - \text{N/L}) = A \times f \quad (1)$$

Keterangan:

- C adalah kadar ion nitrat dalam contoh uji, dinyatakan dalam miligram nitrat sebagai N per liter (mg NO₃⁻-N/L);
- A adalah kadar ion nitrat dalam contoh uji yang didapat dari kurva kalibrasi semi-logaritma, dinyatakan dalam miligram nitrat sebagai N per liter (mg NO₃⁻-N/L);
- f adalah faktor pengenceran pada contoh uji.

4 Pengendalian mutu

- a) Gunakan alat-alat gelas bebas kontaminasi.
- b) Gunakan bahan kimia berkualitas pro analisis (p.a).
- c) Gunakan alat ukur seperti neraca analitis, ion meter yang terkalibrasi dan diverifikasi.
- d) Lakukan analisis duplo dengan frekuensi 5% - 10% per satu seri pengukuran atau minimal 1 kali untuk jumlah contoh uji kurang dari 10 sebagai kontrol ketelitian analisis. Jika Perbedaan Persen Relatif (*Relative Percent Difference*, RPD) sama dengan 20% maka dilakukan pengukuran ketiga.

Persen RPD

$$\%RPD = \frac{|\text{hasil pengukuran} - \text{duplikat pengukuran}|}{(\text{hasil pengukuran} + \text{duplikat pengukuran})/2} \times 100\% \quad (2)$$

- e) Lakukan kontrol akurasi menggunakan *spike matrix* dengan frekuensi 5% - 10% per satu seri pengukuran atau minimal 1 kali untuk jumlah contoh uji kurang dari 10. Kisaran persen temu balik untuk *spike matrix* adalah 85% - 115%.

Persen temu balik (% recovery, %R)

$$\%R = \left(\frac{A - B}{C} \right) \times 100\% \quad (3)$$

Keterangan:

- A adalah kadar contoh uji yang di *spike*, dinyatakan dalam milligram per liter (mg/L);
 B adalah kadar contoh uji yang tidak di *spike*, dinyatakan dalam milligram per liter (mg/L);
 C adalah kadar standar yang di-*spike*-kan (*target value*), dinyatakan dalam milligram per liter (mg/L).

CATATAN 1 Volume *spike matrix* yang ditambahkan maksimal 2% dari volume contoh uji.

CATATAN 2 Hasil akhir kadar contoh uji yang diperkaya (*spike matrix*) berkisar 2 - 5 kali kadar contoh uji. Kadar contoh uji yang sudah diperkaya berada pada kisaran rentang pengukuran.

5 Presisi dan bias

Standar ini telah melalui verifikasi metode oleh satu laboratorium pada kadar 18,1 mg NO₃⁻-N/L dengan tingkat presisi (%RSD) 1,0 % dan akurasi (bias metode) 4%.

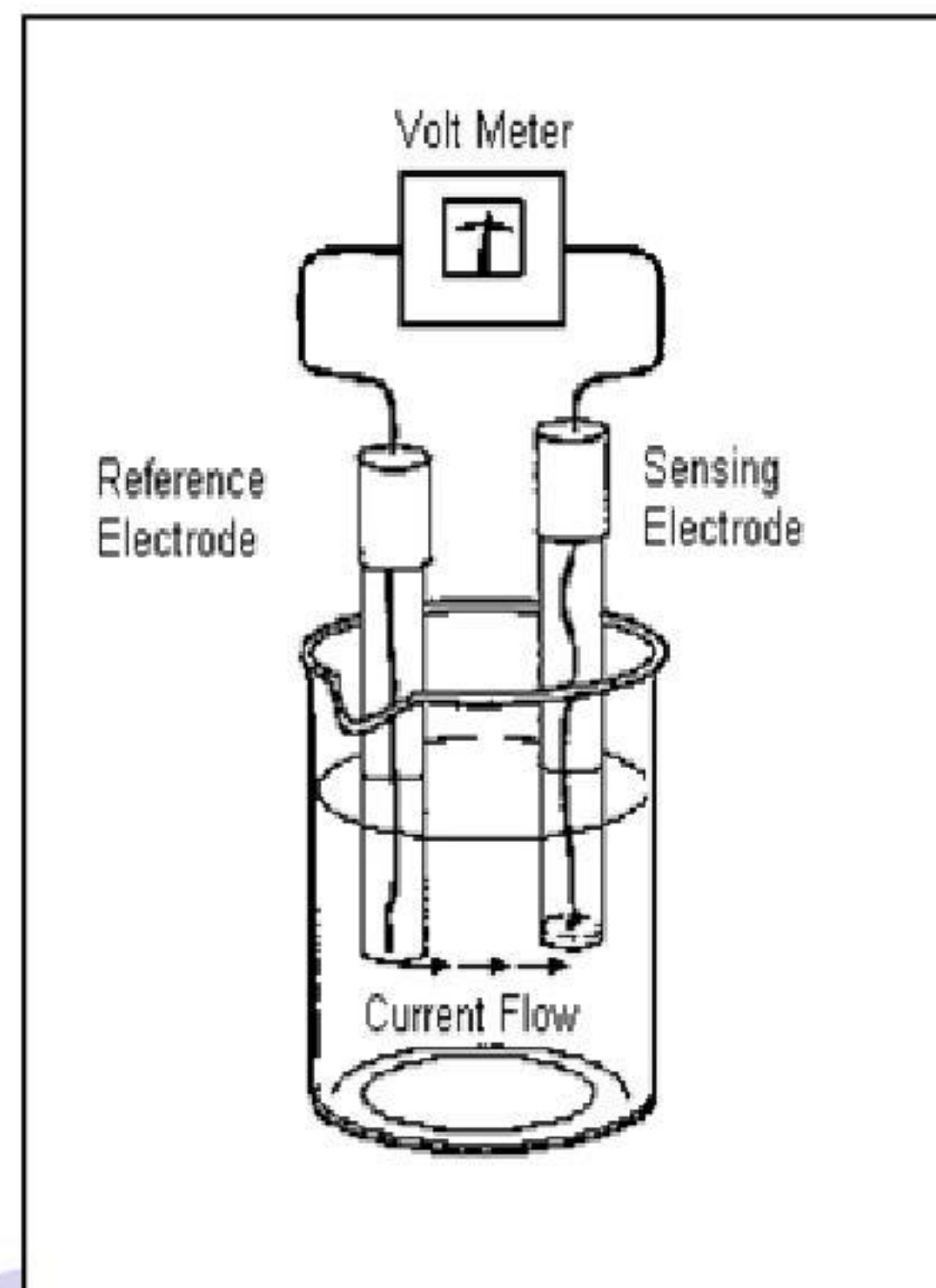
Lampiran A
(normatif)
Pelaporan

Catat minimal hal-hal sebagai berikut pada lembar kerja:

- 1) Parameter yang dianalisis.
- 2) Nama analisis.
- 3) Tanggal analisis.
- 4) Limit deteksi.
- 5) Rekaman kurva kalibrasi.
- 6) Hasil pengukuran blanko.
- 7) Hasil pengukuran contoh uji.
- 8) Kadar Ion nitrat dalam larutan contoh uji.

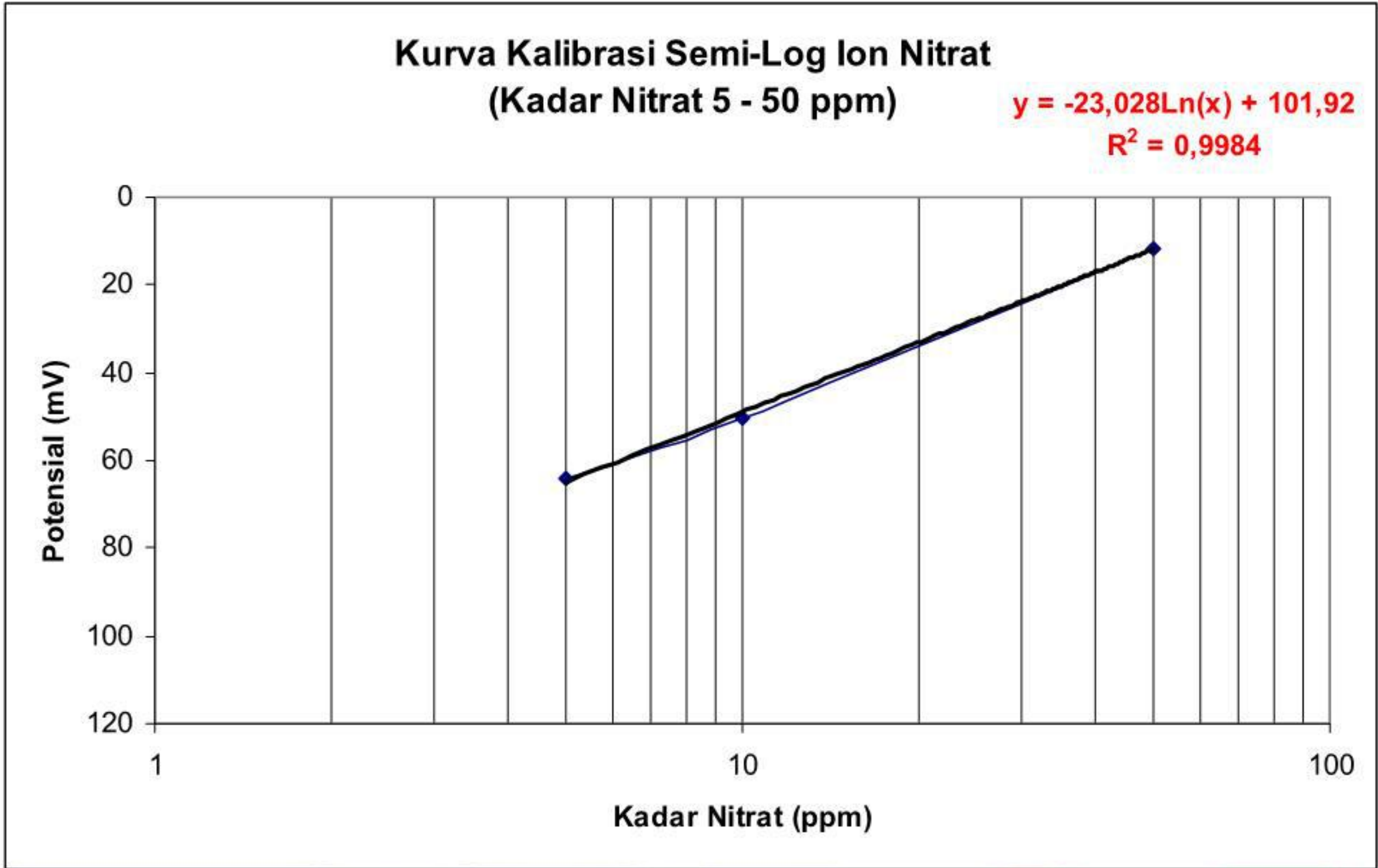


Lampiran B
(informatif)
Contoh skema peralatan elektroda selektif ion



Gambar 1.B Skema peralatan elektroda selektif ion

Lampiran C
(informatif)
Contoh kurva kalibrasi semi-log



Gambar C.1Kurva kalibrasi semi-log penentuan ion nitrat

Bibliografi

Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 21st Edition, 2005: *Nitrate Electrode Method (4500-NO₃⁻ A-D.)*

The University of Adelaide, *Determination of nitrate ion level in water samples by use of an ion selective electrode.*

Hobart H.W., Lynne L.M., John A.D., et al, "*Instrumental Methods of Analysis*" 7st, 1988, Wadsworth Publishing Company, 682-691. Belmont-USA.

ORION, Nitrate Electrode Instruction Manual, 1992, Orion Research Inc., 3-23, Beverly, MA01915-6199 USA.

Japan Industrial Standard Handbook, "Environmental Technology," 1998 : General Rules for Ion Selective Electrode Method (JIS K 0122 : 1997).













BADAN STANDARDISASI NASIONAL - BSN
Gedung Manggala Wanabakti Blok IV Lt. 3-4
Jl. Jend. Gatot Subroto, Senayan Jakarta 10270
Telp: 021- 574 7043; Faks: 021- 5747045; e-mail : bsn@bsn.go.id